WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 7:

C09C 3/10, C08K 9/00, C09C 3/04

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 00/14165

A1

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

16. März 2000 (16.03.00)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP99/06396

(22) Internationales Anmeldedatum: 1. September 1999 (01.09.99)

(30) Prioritätsdaten:

198 39 856.5

2. September 1998 (02.09.98)

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): MET-ALLGESELLSCHAFT AG [DE/DE]; Bockenheimer Landstrasse 73-77, D-60325 Frankfurt am Main (DE).

(72) Erfinder; und

- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MEYERS, Franz [DE/US]; 8925 Arbor-Grove-Lane, Charlotte, NC 28277 (US). KASTNER, Jürgen [DE/DE]; Am Dronbusch 12, D-44803 Bochum (DE). WEDLER, Michael [DE/DE]; Jordingstrasse 1, D-47199 Duisburg (DE). WEISER, Peter [DE/DE]; Gartenstrasse 6, D-47179 Duisburg (DE). WINKLER, Jochen [DE/DE]; Saelhuysern 30, D-47441 Moers (DE). GRIEBLER, Wolf-Dieter [DE/DE]; Zahnstrasse 25, D-47441 Moers (DE).
- (74) Anwalt: METALLGESELLSCHAFT AG; Bockenheimer Landstrasse 73-77, D-60325 Frankfurt am Main (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: BR, BY, CA, CN, CZ, HU, ID, JP, KR, MX, PL, RO, RU, TR, US, ZA, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: PREPARATION AGENTS

(54) Bezeichnung: PRÄPARATIONSMITTEL

(57) Abstract

The invention relates to preparation agents for subsequent processing in synthetic polymers. The preparation agents are comprised of fine particle, inorganic pigments and/or fillers. Such preparation agents are capable of homogeneously dispersing with little effort when they are embedded in an organic substance.

(57) Zusammenfassung

Präparationsmittel für die Weiterverarbeitung in synthetischen Polymeren bestehen aus feinteiligen, anorganischen Pigmenten und/oder Füllstoffen. Solche Präparationsmittel lassen sich mit geringem Aufwand homogen dispergieren, wenn diese in einer organischen Substanz eingebettet sind.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
ΑU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
ΑZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Victnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	ΚZ	Kasachstan	RO	Rumānien		
CZ ·	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Präparationsmittel

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Präparationsmittel für die Weiterverarbeitung in synthetischen Polymeren, bestehend aus feinteiligen, anorganischen Festkörpern, ausgewählt aus Pigmenten und/oder Füllstoffen.

Präparationsmittel sind Stoffe oder Stoffgemische, die als funktionelle Additive in synthetische Polymere einarbeitbar sind; sie sollen als Füllstoffe und/oder Pigmente für verbesserte bzw. zusätzliche technische Eigenschaften im Vergleich zum ungefüllten Produkt sorgen und/oder pigmentspezifische Eigenschaften aufweisen, d.h. die Grenze zwischen Füllstoff und Pigment sind somit fließend.

Damit Füllstoffe und Pigmente, die in Form von Pulver vorliegen, als funktionelle Additive in synthetische Polymere einarbeitbar sind und ihre Wirkung vollständig entfalten können, bedürfen diese einer mit einem beachtlichen Aufwand verbundenen Vorbehandlung.

Diese Vorbehandlung umfaßt üblicherweise die Verfahrenschritte:

2

- Eintragen des Pigments und/oder Füllstoffs in ein flüssiges Medium
- Vordispergieren unter Anwendung schwacher Scherkräfte z.B.
 mittels Dissolver oder Rotor-Stator-Systemen
- Feindispergieren unter Anwendung starker Scherkräfte z.B. mit Rührwerksmühlen
- weitere Aufarbeitungschritte, wie Zentrifugieren, Sedimentieren und/oder Filtrieren.

Insbesondere der energiereiche und damit Kostenintensive Verfahrenschritt des Feindispergierens dient der Aufmahlung und homogenen Verteilung der i.a. in Form von Agglomeraten vorliegenden Ausgangsprodukte. Die mit einem solchen Aufwand vom Anwender vorbereitete Pigment- bzw. Füllstoff-Suspension kann dem eigentlichen Polymerherstellungsprozeß zugeführt werden.

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, die Festkörper unmittelbar als Pulver oder in Form von Masterbatches dem Prozeß für die Herstellung der synthetischen Polymere zuzusetzen.

In beiden Fällen müssen die Festkörper in dem aufgeschmolzenen hochviskosen Polymer verteilt werden; dabei treten erhebliche Probleme bei der Dosierung auf, da die als stumpf zu bezeichnenden Festkörper ein gleichmäßiges Eintragen beträchtlich erschweren. Zudem liegt im Extrusionsschritt eine Polymerschmelze mit einer Viskosität von bis zu 500 Pa•s vor, in der keine ausreichend hohen Scherkräfte wirken, um feste Agglomerate zu zerteilen.

Es ist die Aufgabe der vorliegenden Erfindung Präparationsmittel der eingangs beschriebenen Art für die Weiterverarbeitung in synthetischen Polymeren bereitzustellen, die sich in einfacher Weise und mit geringem Aufwand in diesen homogen dispergieren lassen.

Die Lösung dieser Aufgabe erfolgt dadurch, daß die Festkörper in einem Trägermaterial, ausgewählt aus wenigstens einer der organischen Substanzen Polyole, Polyglycole, Polyether, Dicarbonsäuren und deren Derivate, AH-Salz, Caprolactam, Paraffine, Phosphorsäureester, Hydroxycarbonsäureester und Cellulose, feinverteilt eingebettet sind.

Als Material für die Festkörper kommen insbesondere Titandioxid, Bariumsulfat, Calciumcarbonat, Lithopone, Siliciumdioxid, Alumosilikate, Zinksulfid, Aluminiumoxid, Kaoline, Talk, Dolomite und Calcite in Betracht.

Im Rahmen der vorzugsweisen Ausgestaltung der Erfindung beträgt der Gehalt der Präparationsmittel an Festkörpern 0.2 bis 35 Gew.-%, insbesondere 10 bis 30 Gew.-%.

Da die Korngröße der anorganischen Festkörper 0,01 bis 10 μ m, vorzugsweise 0,1 bis 0,8 μ m beträgt, lassen sich mit diesen gute Eigenschaften bei der Mattierung, insbesondere von Synthesefasern, erzielen.

Um Oxidationserscheinungen an der organischen Substanz zu vermeiden, enthält diese noch bis zu 5 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 2 Gew.-%, wenigstens eines der handelsüblichen Antioxidantien , wie Irganox 1010, Cibatex 4458, Irganox 1098

4

und Irganox B 1171. (Hersteller: Ciba Spezialitäten Chemie GmbH, Lampertheim)

Im Rahmen der weiteren Ausbildung der Erfindung besteht die organische Substanz aus Polyethylenglycol mit Molmassen von 1000 bis 3000. Diese Substanz weist eine gute Benetzbarkeit und gutes Einbettungsvermögen für die anorganischen Festkörper auf.

Das in einer Korngröße von 3 bis 100 µm vorliegende Präparationsmittel ist rieselfähig, gut dosierbar und leicht dispergierbar. Zudem sind die im Präparationsmittel enthaltenen Festköper frei von Überkorn und zeigen keine Neigung zur Reflockulation. Das Präparationsmittel läßt sich mit relativ niedrigen Scherkräften in synthetischen Polymeren dispergieren.

Die Herstellung der Präparationsmittel erfolgt in der Weise, daß eine wäßrige 20 bis 60 Gew.-% Festkörper enthaltende Vormischung mit 0,2 bis 50 Gew.-% (bezogen auf den Festkörper-Gehalt) organischer Substanz dispergiert, die Dispersion auf eine mittlere Korngröße d_{50} von 0,1 bis 0,8 μ m naßgemahlen, der Korngrößenanteil von > 1 μ m abgetrennt und danach die Dispersion getrocknet wird.

Im Rahmen der weiteren Ausgestaltung der Verfahrensmaßnahmen erfolgt die Naßmahlung in einer Rührwerkskugelmühle, die Abtrennung des Überkorns von > 1 µm durch Sedimentieren, Filtrieren oder Zentrifugieren und die Trocknung der Suspension durch Sprühtrocknen oder Mahltrocknen.

5

Die Erfindung ist nachstehend näher anhand mehrerer Ausführungsbeispiele erläutert:

1. Ausführungsbeispiel

In einem offenden Rührgefäß werden 8004 g vollentsalztes Wasser und 696 g Polyethylenglycol Typ 3000 (entspricht 12 % bezogen auf den Festkörpergehalt) vorgelegt und unter Rühren 5800 g (entspricht 40 % bezogen auf den Dispergieransatz) ungemahlenes TiO₂ portionsweise zugegeben. Nach der Vordispergierung dieser Mischung mittels eines Dissolvers erfolgt eine doppelte Perlmahlung mit einer kontinuierlich arbeitenden 1,4

1-Perlmühle bei einem Durchsatz von ca. 8 1/h. Anschließend wird die auf diese Weise hergestellte Suspension mit einem Elektro-Sprühturm getrocknet.

2. Ausführungsbeispiel

In einem offenen Rührgefäß werden 8515 g vollentsalztes
Wasser und 585 g Polyethylenglycol Typ 2000, (entspricht 15 %
bezogen auf den Festkörpergehalt) vorgelegt und unter Rühren
3900 g (entspricht 30 % bezogen auf den Dispergieransatz)
feinteiliges Bariumsulfat portionsweise zugegeben. Nach
Vordispergierung dieser Mischung mittels eines Dissolvers
erfolgt eine Perlmahlung mit einer kontinuierlich arbeitenden
1,4 l-Perlmühle bei einem Durchsatz von ca. 8 l/h.
Anschließend wird die hergestellte Suspension mit einem
Elektro-Sprühturm sprühgetrocknet.

3. Ausführungsbeispiel

In einem Rührbehälter wird eine Mischung aus 37,5 Gew.-% Ethandiol (Spinnfaserqualität) und 62,5 % des nach dem

6

1. Ausführungsbeispiel hergestellten Präparationsmittels mittels eines der Behältergröße angepassten Dissolvers schwach dispergiert und anschließend dem Polyester-Herstellprozeß zwischen der Voresterungsstufe bzw.

Umesterungsstufe und der Vorpolykondensationsstufe zugesetzt. Die aus dem Polyester hergestellten Polyesterfäden zeigen bei der angewandten geringen Dispergierenergie die gleiche Partikelverteilung im Polymer wie beim Einsatz einer nach dem Stand der Technik aufwendig dispergierten handelsüblichen TiO2-Probe. Ein diesbezüglicher Vergleich von zwei rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen von PET-Fäden ist in der Zeichnung durch Abb.1 und Abb.2 dargestellt.

7

Patentansprüche

- 1.Präparationsmittel für die Weiterverarbeitung in synthetischen Polymeren, bestehend aus feinteiligen, anorganischen Festkörpern, ausgewählt aus Pigmenten und/oder Füllstoffen, die in einem Trägermaterial, ausgewählt aus wenigstens einer der organischen Substanzen Polyole, Polyglycole, Polyether, Dicarbonsäuren und deren Derivate, AH-Salz, Caprolactam, Paraffine, Phosphorsäureester, Hydroxycarbonsäureester und Cellulose, feinverteilt eingebettet sind.
- 2.Präparationsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Festkörper aus Titandioxid, Bariumsulfat, Calciumcarbonat, Lithopone, Siliciumdioxid, Alumosilicaten, Zinksulfid, Aluminiumoxid, Kaolinen, Talk, Dolomiten und Calciten bestehen.
- 3. Präparationsmittel nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Festkörpern 0,2 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 30 Gew.-% beträgt.
- 4.Präparationsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Festkörper eine mittlere Korngröße d_{50} von 0,01 bis 10 μm , vorzugsweise 0,1 bis 0,8 μm besitzen.
- 5.Prāparationsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Substanz bis zu 5 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 2 Gew.-%, eines Antioxidantiums enthält.

- 6.Präparationsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Substanz aus einem Polyethylenglycol, vorzugsweise mit einer Molmasse von 1000 bis 3000, besteht.
- 7. Präparationsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6 gekennzeichnet durch eine Korngröße von 3 bis 100 µm.
- 8 Verfahren zur Herstellung von Präparationsmitteln für die Weiterverarbeitung in synthetischen Polymeren, bestehend aus feinteiligen anorganischen Festkörpern, ausgewählt aus Pigmenten und/oder Füllstoffen, die in einem Trägermaterial, ausgewählt aus wenigstens einer der organischen Substanzen Polyole, Polyglycole, Polyether, Dicarbonsäuren und deren Derivate, AH-Salz, Caprolactam, Paraffine, Phosphorsäureester, Hydroxycarbonsäureester und Cellulose feinverteilt eingebettet sind, dadurch gekennzeichnet, daß eine wäßrige 20 bis 60 Gew.-% Festkörper enthaltende Vormischung mit 0,2 bis 50 Gew.-% (bezogen auf den Festkörper-Gehalt) organischer Substanz dispergiert, die Dispersion auf eine mittlere Korngröße d₅₀ von 0,1 bis 0,8 μm naßgemahlen, der Überkornanteil von > 1 μm abgetrennt und die Dispersion getrocknet wird.
- 9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Dispersion perlgemahlen wird.

- 10.Verfahren nach einem der Ansprüche 8 und 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Abtrennung des Überkorns durch Sedimentieren, Filtrieren oder Zentrifugieren erfolgt.
- 11.Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Suspension sprüh- oder mahlgetrocknet wird.

Abb. 2

Partikelverteilung bei Verwendung einer nach dem Stand der Technik aufwendig

dispergierten Titandioxidprobe

schwach dispergierten erfindungsgemäßen Partikelverteilung bei Verwendung der nur Pigmentpräparation

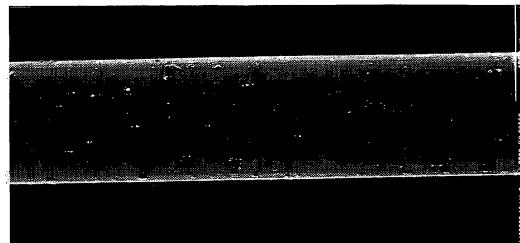
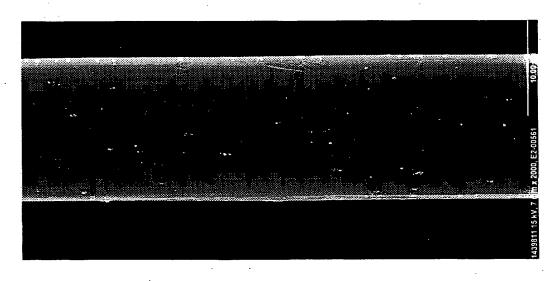


Abb. 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte .onal Application No PCT/EP 99/06396

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C09C3/10 C08K C08K9/00 C09C3/04 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC **B. FIELDS SEARCHED** Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C09C C08K Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Category Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No. X DE 38 39 865 A (WACKER CHEMIE GMBH) 1-4,731 May 1990 (1990-05-31) column 3, line 1 -column 4, line 38; claims 1-7; example 1 Α 8,12 EP 0 549 163 A (ICI PLC) X 1-4,730 June 1993 (1993-06-30) page 4, line 2 - line 20; claims 1,3-6,12,22 page 5, line 11,12 8 X 1,2,6 DE 31 32 303 A (BAYER AG) 24 February 1983 (1983-02-24) page 4, line 4 -page 5, line 11 Further documents are listed in the continuation of box C. Х Patent family members are listed in annex. Special categories of cited documents: "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance eartier document but published on or after the international "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such docu-"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means ments, such combination being obvious to a person skilled document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "&" document member of the same patent family Date of the actual completion of the international search Date of mailing of the international search report 17 January 2000 26/01/2000 Name and mailing address of the ISA Authorized officer European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 Siebel, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte conal Application No
PCT/EP 99/06396

=		FC1/EF 99/00390
C.(Continu	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Citation of document, with indication where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	The state of the s	riolevani to diam to.
X	GB 990 122 A (MONSANTO COMPANY) 28 April 1965 (1965-04-28) page 1, line 59 -page 2, line 34 page 2, line 96 -page 3, line 42; example	1,2,4
Α	page 5, line 46 - line 65; claim 1	8-12
X	WO 96 27638 A (AKZO NOBEL NV ;HASHEMZADEH ABDULMAJID (DE)) 12 September 1996 (1996-09-12) the whole document	1,8-11
Α .	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 010, no. 023 (C-325), 29 January 1986 (1986-01-29) & JP 60 175530 A (NEOSU:KK), 9 September 1985 (1985-09-09) abstract	1,2,8,9
		
	·	
		!

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inte onal Application No PCT/EP 99/06396

	itent document I in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE	3839865	Α	31-05-1990	US 4997870 A	05-03-1991
EP	0549163	Α	30-06-1993	AU 648450 B	21-04-1994
				AU 2994492 A	24-06-1993
				CA 2085779 A	24-06-1993
				CN 1074460 A	21-07-1993
	·			DE 69200253 D	25-08-1994
				DE 69200253 T	27-10-1994
				ES 2056690 T	01-10-1994
				JP 5255609 A	05-10-1993
				US 5412019 A	02-05-1995
				US 5534585 A	09 - 07-1996
				ZA 9209734 A	26-04-1994
DE	3132303	Α	24-02-1983	NONE	
GB	990122	Α		DE 1469109 A	21-11-1968
				SE 306134 B	18-11-1968
WO	9627638	Α	12-09-1996	AU 4941696 A	23-09-1996
	•			CA 2214402 A	12-09-1996
				CN 1177364 A	25-03-1998
				EP 0813573 A	29-12-1997
				JP 11501071 T	26-01-1999
				PL 322109 A	05-01-1998
				SK 115397 A	04-02-1998
				US 5895795 A	20-04-1999
10	60175530	A	09-09-1985	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int itionales Aktenzeichen PCT/EP 99/06396

a. Klassifizierung des anmeldungsgegenstandes IPK 7 C09C3/10 C08K9/00 C09C3/04 Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C09C C08K IPK 7 Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile Betr. Anspruch Nr. X DE 38 39 865 A (WACKER CHEMIE GMBH) 1 - 4, 731. Mai 1990 (1990-05-31) Spalte 3, Zeile 1 -Spalte 4, Zeile 38; Ansprüche 1-7; Beispiel 1 A 8,12 X EP 0 549 163 A (ICI PLC) 1-4.730. Juni 1993 (1993-06-30) Seite 4, Zeile 2 - Zeile 20; Ansprüche 1,3-6,12,22 Seite 5, Zeile 11,12 8 Χ DE 31 32 303 A (BAYER AG) 1,2,6 24. Februar 1983 (1983-02-24) Seite 4, Zeile 4 -Seite 5, Zeile 11 ΧĮ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu X Siehe Anhang Patentfamilie Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er-scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werde Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erlindung kann nicht als auf erlinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist Datum des Abschlusses der internationalen Recherche Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 17. Januar 2000 26/01/2000 Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Bevollmächtigter Bediensteter Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Siebel, E Fax: (+31-70) 340-3016

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int tionales Aktenzeichen
PCT/EP 99/06396

0.75		EP 99/06396
C.(Fortsetz Kategorie	ung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teil	e Betr. Anspruch Nr.
X	GB 990 122 A (MONSANTO COMPANY) 28. April 1965 (1965-04-28) Seite 1, Zeile 59 -Seite 2, Zeile 34 Seite 2, Zeile 96 -Seite 3, Zeile 42; Beispiel 1 Seite 5, Zeile 46 - Zeile 65; Anspruch 1	1,2,4 8-12
		
X	WO 96 27638 A (AKZO NOBEL NV ;HASHEMZADEH ABDULMAJID (DE)) 12. September 1996 (1996-09-12) das ganze Dokument	1,8-11
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 010, no. 023 (C-325), 29. Januar 1986 (1986-01-29) & JP 60 175530 A (NEOSU:KK), 9. September 1985 (1985-09-09) Zusammenfassung	1,2,8,9

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Int. ionales Aktenzeichen
PCT/EP 99/06396

	echerchenberich rtes Patentdokun		Datum der Veröffentlichung		litglied(er) der Patentfamilie.		Datum der Veröffentlichung
DE	3839865	Α	31-05-1990	US	499787) A	05-03-1991
EP	0549163	A	30-06-1993	AU	64845) В	21-04-1994
				AU	299449	2 A	24-06-1993
				CA	2085779	9 A	24-06-1993
				CN	107446		21-07-1993
				DE	6920025		25-08-1994
				DE	6920025		27-10-1994
				ES	205669		01-10-1994
				JP	5255609		05-10-1993
				US	5412019		02-05-1995
				US	553458!		09-07-1996
				ZA	920973	1 A	26-04-1994
DE	3132303	Α	24-02-1983	KEIN	NE		
GB	990122	Α		DE	1469109) A	21-11-1968
				SE	30613	3 B	18-11-1968
WO	9627638	-	12-09-1996	AU	494169	5 A	23-09-1996
				CA	221440		12-09-1996
			•	CN	117736	1 A	25-03-1998
				EP	081357		29-12-1997
				JP	1150107		26-01-1999
				PL	322109		05-01-1998
				SK	11539		04-02-1998
				US	589579	5 A	20-04-1999
JP	60175530	Α	09-09-1985	KEIN	 1F		